

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①⑪ N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 794 768

②① N° d'enregistrement national : 99 07520

⑤① Int Cl⁷ : C 11 C 3/10, B 01 J 23/06, C 07 C 31/22 // (B 01 J 23/
06, 21:04)

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 11.06.99.

③① Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 15.12.00 Bulletin 00/50.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥① Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE
— FR.

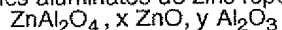
⑦② Inventeur(s) : HILLION GERARD et ROUXEL JEAN
JACQUES.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) :

⑤④ PROCÉDE DE FABRICATION D'ESTERS A PARTIR D'HUILE DE RICIN ET D'ALCOOLS UTILISANT UN
CATALYSEUR HÉTÉROGÈNE.

⑤⑦ Pour fabriquer un mélange d'esters d'acides gras à
partir d'huile de ricin par réaction avec des monoalcools à
bas poids moléculaire, par exemple de 1 à 18 atomes de
carbone, on opère en présence d'un catalyseur choisi parmi
l'oxyde de zinc, les mélanges d'oxyde de zinc et d'alumine
et les aluminates de zinc répondant à la formule:



(x et y étant compris chacun entre 0 et 2) et ayant plus
particulièrement une structure de type spinelle. On peut ain-
si fabriquer directement, en une ou plusieurs étapes, un es-
ter utilisable comme intermédiaire chimique et une glycérine
pure.

FR 2 794 768 - A1



température de 220 °C. On mesure le taux de déshydratation en quantifiant l'eau formée pendant la réaction selon la méthode de dosage Karl-Fischer

L'huile de ricin est généralement transestérifiée en esters de la même façon que les autres triglycérides d'origines végétale ou animale. C'est ainsi qu'il se forme automatiquement, selon la nature de l'huile engagée au départ, de l'ordre de 10 % en poids d'un produit secondaire, qui est la glycérine. Cette glycérine est vendue à un prix élevé pour des utilisations variées, mais seulement lorsqu'elle possède une grande pureté. Celle-ci est obtenue après des purifications poussées dans des unités spécialisées dans la distillation sous vide.

Ainsi par exemple, dans la fabrication d'esters méthyliques de corps gras à partir d'huiles raffinées et d'alcool sec, on utilise couramment des catalyseurs dérivés de composés alcalins simples, comme par exemple les alcoolates de sodium, la soude, la potasse ou les carbonates correspondants, dans des conditions assez douces (température de 50 à 80 °C et à pression atmosphérique).

Ainsi qu'on peut le lire dans de nombreux brevets ou publications, comme par exemple dans le JAOCS 61, 343-348 (1984), on n'obtient un ester d'une pureté suffisante pour qu'il soit utilisable comme carburant ou comme intermédiaire chimique, ainsi qu'une glycérine purifiée, qu'après de très nombreuses étapes.

Il ressort que dans la plupart des procédés commerciaux de fabrication d'esters, la purification de l'ester et de la glycérine implique divers traitements qui grèvent finalement le coût de la transformation.

Si l'on prend par exemple les catalyseurs alcalins les plus souvent utilisés, on les retrouve aussi bien dans la glycérine que dans l'ester. Les traces de composés alcalins présents dans la fraction ester sont éliminées par des étapes de lavage à l'eau. Dans la phase glycérine, il faut neutraliser les savons et les alcoolates présents, filtrer les sels formés, évaporer la glycérine après avoir éliminé l'eau, à moins que l'on passe la glycérine diluée sur des résines échangeuses d'ions, avant de concentrer la glycérine exempte de sels. Enfin, il faut toujours évaporer l'alcool en excès et souvent le distiller, en évitant que cette évaporation, surtout lorsqu'elle est réalisée dans la phase ester, ne conduise à faire réagir l'ester présent avec la glycérine dissoute partiellement, ce qui conduirait à la formation de monoglycérides.

En résumé, pour obtenir les spécifications recherchées pour la glycérine et l'ester, il est nécessaire de recourir à de si nombreuses étapes que seules des

On peut voir ici un nouvel intérêt pour l'utilisation de catalyseurs hétérogènes au zinc. En effet, dans le procédé de la présente invention, on procède souvent à une réaction en deux étapes ; dans la première, on décante l'ester et la glycérine lorsque la conversion atteint au moins 90 %, ceci après avoir éliminé l'alcool en excès. Dans une deuxième étape, on obtient un rendement quantitatif en rajoutant l'alcool nécessaire et en se mettant aux conditions optimales. Toutefois, on peut aussi obtenir ces esters lourds en une seule étape avec des conversions supérieures à 90 % et soumettre l'ester à une distillation sous vide après avoir éliminé l'alcool et la glycérine. On peut aussi fabriquer directement un ester quelconque à haute teneur en monoglycéride, ce qui peut être avantageux dans de certaines applications.

L'utilisation de catalyseurs hétérogènes n'est pas nouvelle, mais on ne trouve pas d'exemple avec l'huile de ricin. Avec les huiles classiques et parmi les documents antérieurs qui traitent de catalyseurs hétérogènes, on peut citer le brevet européen EP-B-0 198 243. Le catalyseur de transestérification, qui transforme huile et méthanol en ester méthylique, est une alumine ou un mélange d'alumine et d'oxyde ferreux. Dans les exemples, la colonne utilisée pour le lit fixe a un volume de 10 litres et l'on injecte généralement de l'huile à un débit inférieur à 1 litre/heure, ce qui donne une VVH (VVH = volume d'huile injecté/volume de catalyseur/heure) inférieure à 0,1. Pour une usine de 100 000 t/an, cela correspondrait à des réacteurs d'au moins 150 m³.

Un autre problème qui semble se poser est celui de la quantité de glycérine recueillie, très inférieure à la théorie. Dans aucun exemple où l'on est censé recueillir 10 % de glycérine, on n'obtient, même de manière approchée, cette valeur. Enfin, la pureté des esters est assez faible, de 93,5 à 98 %. Ce que devient la glycérine qui n'est pas récupérée n'est pas indiqué. Dans certains cas, il se forme des éthers de glycérine, comme cela est signalé dans ce brevet ; dans d'autres cas, peut-être se décompose-t-elle, à moins qu'elle ne soit éliminée dans une première étape. Le niveau de performance est donc assez bas. On peut signaler qu'aux VVH indiquées et pour des temps de contact de plus de 6 heures, on peut obtenir même sans catalyseur des conversions de 80 % et plus.

Ce brevet ne semble donc pas présenter une solution raisonnable du point de vue économique.

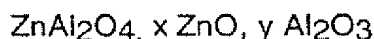
Dans le brevet anglais GB-A-795 573 est décrite l'utilisation comme catalyseur d'un silicate de zinc à des températures comprises entre 250 et 280 °C et sous une pression d'au moins 100 bar, avec le méthanol. Il semble qu'il y ait,

glycéride dans un essai comparatif où l'on utilise un excès de glycérine par rapport à l'acide gras.

La réaction acide gras + glycérine est celle qui est décrite dans le schéma II, lorsque, au lieu d'avoir au départ une huile neutre, on a une huile
5 acide. Il s'agit donc d'une première étape visant à supprimer l'acidité de l'huile. Cette réaction est assez facile, car elle ne concerne que quelques pourcents de la réaction principale. À cet égard, dans l'art antérieur, il n'est pas mentionné dans l'énumération des catalyseurs, que l'utilisation d'aluminate de zinc est préférable à l'oxyde de zinc si l'on veut éviter la saponification et/ou la formation de
10 sels de zinc. L'estérification est une réaction plus facile que la transestérification, car il y a élimination d'un réactif, ce qui n'a pas lieu dans la transestérification à haute température où la glycérine reste présente et soluble.

Finalement, l'art antérieur ne fournit pas d'enseignement d'une réaction applicable industriellement de manière économique à la fabrication d'esters
15 d'huile de ricin par transestérification.

La présente invention propose donc un procédé de fabrication d'un mélange d'esters comprenant en majorité un ester d'acide ricinoléique et de glycérine, ces deux produits étant obtenus à un haut degré de pureté, ce procédé pouvant être défini d'une manière générale par le fait que l'on opère à partir
20 d'alcools divers de C₁ à C₁₈ et d'huiles de ricin, acides ou neutres, en utilisant au moins un catalyseur choisi parmi l'oxyde de zinc, les mélanges d'oxyde de zinc et d'alumine, et les aluminates de zinc définis par une certaine structure, par exemple de type spinelle, et répondant à la formule :



(x et y étant compris chacun entre 0 et 2), dans des conditions incluant préférentiellement une température comprise entre 150 et 250 °C et de préférence entre 170 et 200 °C et à une pression inférieure à 100 bar et de préférence de 10 à 60 bar.

Par la mise en oeuvre de ce procédé, l'épuration finale est réduite au
30 minimum, tout en permettant d'obtenir un ester et une glycérine aux spécifications.

La plus grande solubilité de la glycérine dans l'ester de ricin oblige sur ce dernier d'effectuer soit une étape de lavages à l'eau, soit un passage sur une colonne remplie d'un adsorbant spécifique du glycérol, comme par exemple
35 certaines résines échangeuses d'ions. Cette dernière technique est élégante car elle permet une purification sans aucun rejet d'eau et sans avoir à sécher l'ester.

mis en forme par pastillage. La phase spinelle se forme lors de l'activation thermique (par exemple à 400 °C pendant 2 heures) par décomposition de la phase hydrotalcite.

Quelle que soit la méthode de préparation retenue, il est préférable qu'au moins 10 % du ZnO, de préférence 20 %, et d'une manière encore plus préférée au moins 30 % du ZnO, soit combiné à l'alumine sous forme d'aluminate de zinc. La proportion d'aluminate de zinc est déterminée par diffraction X comme il est connu de l'homme du métier.

Il est important d'éliminer les sels alcalins avant de calciner, car sinon, le catalyseur réel serait en fait l'impureté alcaline qui se dissoudrait lentement dans le milieu, et, dans ce cas, l'activité catalytique diminuerait progressivement.

Il peut être avantageux de calciner le catalyseur à une température suffisante pour combiner l'alumine et l'oxyde de zinc et obtenir la phase spinelle $\text{ZnAl}_2\text{O}_4 \cdot x \text{ZnO} \cdot y \text{Al}_2\text{O}_3$ (x et y étant compris chacun entre 0 et 2). Une température d'au moins 400 °C pendant au moins deux heures est recommandée.

Enfin, il est important de ne pas réduire abusivement la surface et le volume poreux de l'alumine ou du zinc. Le catalyseur a en général une surface de 10 à 200 m²/g, et un volume poreux de 0,2 à 1,2 cm³/g, de préférence une surface entre 50 et 200 m²/g et un volume poreux supérieur à 0,3 cm³/g. Enfin, on a intérêt à avoir une répartition poreuse comprise entre 0,01 et 0,1 micron.

Cependant, la transestérification des triglycérides peut être réalisée sans catalyseur, soit en autoclave, soit en lit fixe avec des supports inertes, comme le carbure de silicium. On peut ainsi obtenir, à certaines températures, des conversions de l'ordre de 80 %, mais à des VVH très faibles et/ou avec des temps de séjour très longs. Dans le cas de l'huile de ricin, la réaction thermique fonctionne également, ainsi que la réaction parasite de déshydratation de la chaîne de l'acide ricinoléique qui est préjudiciable pour certaines applications.

Les conditions opératoires mises en oeuvre dépendent nettement du procédé choisi. Si l'on a recours à une réaction en discontinu, on peut travailler en une ou deux étapes, c'est-à-dire réaliser une première réaction à 85-90 % de conversion, refroidir en évaporant l'excès de méthanol, décanner la glycérine et finir la réaction en réchauffant à nouveau et en ajoutant de l'alcool pour obtenir une conversion totale. On peut aussi viser une conversion à 98 % en travaillant suffisamment longtemps en une seule étape.

Si l'on entreprend une réaction en continu, on peut travailler avec plusieurs autoclaves et décanteurs. Dans le premier, on réalise une conversion par

- l'évaporation du monoalcool en excès ;
- la décantation de la glycérine et de l'ester, ledit ester étant recyclé dans une deuxième étape pour subir une transestérification avec une partie du monoalcool récupéré dans la première évaporation ;

5 - puis une nouvelle évaporation du monoalcool, la décantation à froid et la séparation de la glycérine et de l'ester.

 Ce système est à mettre en concurrence avec un système qui utiliserait deux transestérifications ou une transestérification mais avec des temps assez longs. Il permet d'obtenir en quatre étapes un ester pur et une glycérine pure.

10 Les exemples présentés ci-après ne limitent pas l'invention et ne servent qu'à l'illustrer.

EXEMPLE 1

15 Dans un autoclave de 500 cm³ muni d'un agitateur efficace, on introduit à froid 120 g d'huile de ricin raffinée, 120 g de méthanol sec et 1,2 g d'aluminate de zinc préalablement calciné à 700 °C. On chauffe par un chauffage électrique pour obtenir dans l'autoclave une température de 210-220 °C. La pression monte à
20 40 bar. On prend un échantillon après 2 heures et 6 heures. La conversion en ester est respectivement de 89 et 92,7 en % poids.

 L'analyse de la fraction ester en chromatographie gazeuse ne détecte pas la présence d'ester méthylique d'acide conjugué (9,11), qui indiquerait que la réaction de déshydratation a eu lieu.

25 Le même catalyseur recyclé donne après 2 heures et 6 heures dans les mêmes conditions 90,1 et 93,3 %.

EXEMPLE 2 (comparatif)

30 Sans catalyseur, on introduit 150 g d'huile de ricin et 150 g de méthanol dans l'autoclave et on chauffe pendant 6 heures à 220 °C. La pression partielle de méthanol atteint 40 bar dès que l'on atteint la température de 200 °C et se stabilise à 30 bar après 5 heures de réaction.

 L'analyse du mélange en GPC (« Gel Permeation Chromatography ») en
35 fin d'essai donne :

TABLEAU 1

T (°C)	Débit du mélange (ml/h)	VVH huile/cata	Temps de séjour du mélange (h)	Glycérides (%)			Esters (%)
				Tri	Di	Mono	
235	70	0,5	1	0,2	1,8	4,0	94,0
235	35	0,25	2	-	3,7	3,3	93,0
220	70	0,5	1	-	2,0	3,0	95,0
220	35	0,25	2	-	2,3	2,9	94,8
220	17,5	0,125	4	-	3,1	2,9	94,0
200	105	0,75	0,66	10,2	6,6	4,4	78,8
200	70	0,5	1	0,5	1,5	3,0	95,0
200	35	0,25	2	-	1,4	2,8	95,8
200	17,5	0,125	4	-	2,0	3,0	95,0
190	35	0,25	2	0,2	1,2	3,1	95,5
180	35	0,25	2	1,0	1,2	3,4	94,4
170	35	0,25	2	3,0	3,2	4,8	89,0
170	17,5	0,125	4	0,3	1,0	3,0	95,7

Travailler à une température trop élevée (235 °C) n'améliore pas la conversion. Une température de l'ordre de 190 - 200 °C permet d'atteindre, pour un mélange méthanol/huile de ricin (45/55 en % poids), une teneur maximale en esters méthyliques de l'ordre de 95,8 %.

Un temps de séjour du mélange (méthanol/huile) supérieur à 2 heures provoque une augmentation de la teneur en diglycérides (réaction inverse).

D'autre part, une analyse systématique en chromatographie gazeuse du produit de réaction permet de s'assurer qu'il n'y a pas déshydratation de la molécule d'acide ricinoléique.

EXEMPLE 4

On réalise, en continu sur un lit fixe, la transestérification de l'huile de ricin sur le même catalyseur que dans l'exemple 3, mais en amenant le rapport méthanol/huile à une valeur de 66/34 en poids. La pression est maintenue à

REVENDECATIONS

1. Procédé de fabrication d'au moins un ester d'acide gras et de glycérine à un haut degré de pureté, caractérisé en ce qu'il comprend la réaction d'une huile de ricin avec un monoalcool aliphatique renfermant de 1 à 18 atomes de carbone, en présence d'au moins un catalyseur choisi parmi l'oxyde de zinc, les mélanges d'oxyde de zinc et d'alumine, et les aluminates de zinc répondant à la formule : $\text{ZnAl}_2\text{O}_4, x \text{ZnO}, y \text{Al}_2\text{O}_3$, où x et y sont compris chacun entre 0 et 2.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit monoalcool aliphatique renferme de 1 à 5 atomes de carbone.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que ledit catalyseur est un aluminat de zinc et on opère à une température comprise entre 150 °C et 250 °C, sous une pression inférieure à 100 bar et avec un excès de monoalcool par rapport à la stoechiométrie alcool/huile.
4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'on opère à une température comprise entre 170 et 200 °C.
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que ledit catalyseur consiste en un aluminat de zinc sous forme de poudre, d'extrudés ou de billes.
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le catalyseur présente une surface de 10 à 200 m^2/g , un volume poreux de 0,2 à 1,2 cm^3/g et une répartition poreuse comprise entre 0,01 et 0,1 micromètre.
7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le catalyseur présente une surface de 50 à 200 m^2/g et un volume poreux supérieur à 0,3 cm^3/g .
8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la réaction est mise en oeuvre en discontinu.

16. Procédé selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que l'on fabrique les esters éthyliques en utilisant l'éthanol en mélange avec une proportion de 1 à 50 % de méthanol.

5 17. Procédé selon l'une des revendications 1 à 16, caractérisé en ce que la glycérine obtenue après évaporation de l'alcool est purifiée de façon définitive par passage sur une résine, une terre et/ou du charbon actif.

10 18. Composition d'esters obtenue par un procédé selon l'une des revendications 1 à 17, caractérisée en ce qu'elle présente une teneur en esters de stérol inférieure à 0,2 % en poids et une teneur en monoglycérides et diglycérides comprise entre 0,5 et 3 % en poids, et caractérisée par l'absence presque totale de triglycérides et par l'absence totale de diènes conjugués caractéristiques de la réaction de déshydratation de la chaîne de l'acide ricinoléique.

15

19. Glycérine obtenue par un procédé selon l'une des revendications 1 à 17, caractérisée en ce qu'elle présente une pureté supérieure à 99,5 %.